

(スチレン-*p*-クロロスチレン)・2-ブロック 共重合体の溶液物性

——選択溶媒中での光散乱測定結果の異常性について——

小川悦代・佐藤真理・山口則子・島 美喜子

(Received January 11, 1980)

I. 序 論

希薄溶液中におけるブロック共重合体の **conformation** については、異種セグメント間の反発のために分子内で相分離が起こって各々のブロック鎖が別々の **domain** を占める分子内相分離型と、異種セグメントの **domain** が互いに重なりあうような準ランダムコイル型の2つが考えられている。共重合体分子鎖がどのような **conformation** をとるかはポリマーの性質、溶媒の性質の他、温度、濃度等により支配されると思われるが、2種類の成分 **homopolymer** のそれぞれに対する溶媒力が極端に異なる場合、例えば、一方に対して良溶媒、他方に対して θ 溶媒または非溶媒となるような、いわゆる選択溶媒中では、ブロック共重合体の **conformation** は準ランダムコイル型ではなく、むしろ分子内相分離型をとる可能性のあることが、従来、指摘されている¹⁾。そして、分子内相分離した分子間で、更に、会合が起こり多分子会合体を形成する場合のあることが、(スチレン-メチルメタクリレート)・2-ブロック共重合体²⁾、(スチレン-ブタジエン)・2-ブロックおよび3-ブロック共重合体³⁾ などについて報告されている。選択溶媒中における分子鎖の挙動には温度の影響が重大なことも指摘され、Urwin⁴⁾、Dondos⁵⁾ らにより、ある温度で準ランダムコイル型から分子内相分離型へと **conformation** の変化が起きること、Price⁶⁾ らにより、温度の低下により多分子会合体の形成が起こることなどが報告されている。

我々⁷⁾は、現在までに、選択溶媒であるクメン溶液中におけるABA型とBAB型の(スチレン-*p*-クロロスチレン)・3-ブロック共重合体(A: ポリスチレン, B: ポリ-*p*-クロロスチレン)の形態的挙動を、極限粘度、浸透圧および光散乱などの測定から検討した。そして、その **conformation** は温度に依存し、準ランダムコイル型から分子内相分離型へと変化する可能性のあること、低温では分子内あるいは分子間会合によるミセルの生成に基因すると思われる異常性が起こること、を明らかにした。また、それらの異常性が起こる温度は共重合体の分子量、組成等に依存することを指摘した。(スチレン-*p*-クロロスチレン)・2-ブロック共重合体⁸⁾ に関しては、同じ溶液中で極限粘度の分子量依存性について検討したが、少なくとも55°Cと40°Cでは、分子鎖の **conformation** は一応準ランダムコイル型と考えられるような結果を得た。

本報ではクメン溶液中における(スチレン-*p*-クロロスチレン)・2-ブロック共重合体の形態的挙動の温度依存性を光散乱と浸透圧の測定から検討した。

II. 実 験

1. ブロック共重合体試料の合成

共重合体試料の合成はクミルKを開始剤に、テトラヒドロフランを溶媒とするリビングアニオン重合法により行った。生成した試料はベンゼン-メタノール系による分別沈殿により3区分に別け、第2区分を測定に用いた。試料の分子量及び組成を Table 1 に示した。

2. 光散乱測定

島津製 PG21 型光散乱光度計により、クメンを溶媒として、散乱角度 $\theta=30\sim135$ 度における散乱強度、 R_θ を求めた。測定波長は $436\text{ m}\mu$ 、温度は 25°C から 55°C までの5温度である。試料溶液は $50\sim60^\circ\text{C}$ の温度で UF フィルターにより口過精製した。濃度範囲は $0.07\sim0.6\text{ g/dl}$ であり、希釈法により5濃度測定した。 45°C 以下の測定に際しては、濃度 c 、の異なる溶液を4~5種作成し、各溶液について上記の温度で口過精製した後測定温度まで降温し、散乱強度が平衡に達してから測定を開始した。

得られたデータは Zimm の方法で整理した。試料の重量平均分子量、 M_w 、自乗平均貫性半径の z 平均、 $\langle S^2 \rangle_z$ 、及び第二ビリアル係数、 A_2 の関係は次式で与えられる⁹⁾。

$$Kc/R_\theta = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots \quad (1)$$

$$K = (2\pi^2/\lambda_0^4 N) n_0^2 (dn/dc)^2$$

$$P(\theta)^{-1} = 1 + \left(\frac{16}{3} \cdot \frac{\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^2} \right) \langle S^2 \rangle_z \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots$$

ただし、 $P(\theta)$ は散乱因子、 n_0 は溶媒の屈折率、 λ_0 は入射光の真空中における波長、 N はアボガドロ定数、 (dn/dc) は試料溶液の屈折率濃度変化係数である。

$(Kc/R_\theta)_{\theta=0} \sim c$ の plot を行い、得られた直線関係の slope から A_2 が、 $(Kc/R_\theta)_{c=0} \sim \sin^2(\theta/2)$ plot の直線関係の slope と切片から $\langle S^2 \rangle_z$ が、両直線の共通切片から M_w が求められる。共重合体の場合、試料に組成分布があるときには上式から得られる M_w は必ずしも真の重量平均分子量とはならず、測定溶媒により異なる見掛けの値を与える¹⁰⁾。

(dn/dc) は島津示差屈折計により $436\text{ m}\mu$ の波長で測定した。AB-28 試料のクメン溶液における (dn/dc) の値は 55°C 、 40°C 、及び 25°C の各温度でそれぞれ 0.125、0.124 及び 0.122 であった。

3. 浸透圧測定

Hewlett Packard 社製高速膜浸透圧計 502 型を用い、試料のクメン溶液の浸透圧、 π 、を濃度 $0.3\sim1.0\text{ g/l}$ の範囲で5点測定した。 π と数平均分子量、 M_n 及び浸透圧第二ビリアル係数、 $A_{2\pi}$ 、は次の関係にある⁹⁾。

$$\pi/c = RT(1/M_n + A_{2\pi}c) \quad (2)$$

TABLE 1. Characteristics of the St-ClSt block copolymer samples.

Sample	ClSt wt. frac.	M_n $\times 10^{-4}$ (Tol, 30°C)
AB-28	0.577	27.7
AB-20	0.558	19.5

ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 $\pi/c \sim c$ の plot を行い、得られた直線の切片より M_n を slope より $A_{2\pi}$ を求めた。

4. Gel Permeation Chromatography (GPC) の測定

測定は Waters 社製高速液体クロマトグラフ 244 型を用い、テトラヒドロフランを溶媒として 35°C で行った。試料溶液の濃度は 0.1 g/dl 、注入量は 1 ml 、流速は 1 ml/min である。カラムにはゲルの孔径 $10^6, 10^5, 10^4, 10^3, \text{\AA}$ の4種類の μ -styragel をそれぞれ充填剤とする4本のカラムを組合わせて使用した。試料濃度の検出には示差屈折計 (RI 法) と紫外吸収計 (UV 法) を併用した。UV 法による測定では $280\text{ m}\mu$ の波長を用いた。 $280\text{ m}\mu$ の波長では p -クロロベンゼン基が吸収を示す。

従って、ポリスチレンとポリ- p -クロロスチレン両成分の濃度が検出される RI 法に対し、UV 法による測定では試料中のポリ- p -クロロスチレン成分の濃度が検出される。

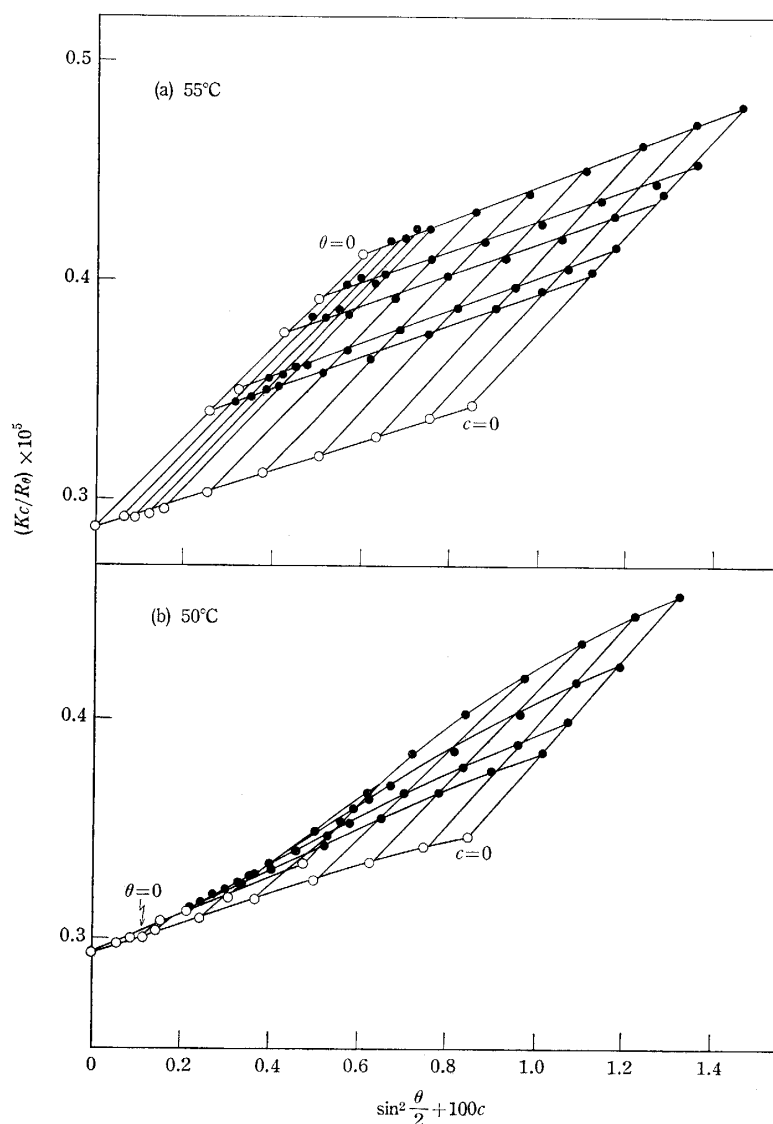


FIG. 1 a. Zimm plots for the St-ClSt block copolymer (AB-28) in cumene: (a) at 55°C ; (b) at 50°C .

III. 結果および考察

ブロック共重合体のクメン溶液について、55°C から 25°C の範囲で温度をかえて光散乱測定を行った結果を Fig. 1 に Zimm plot で示した。

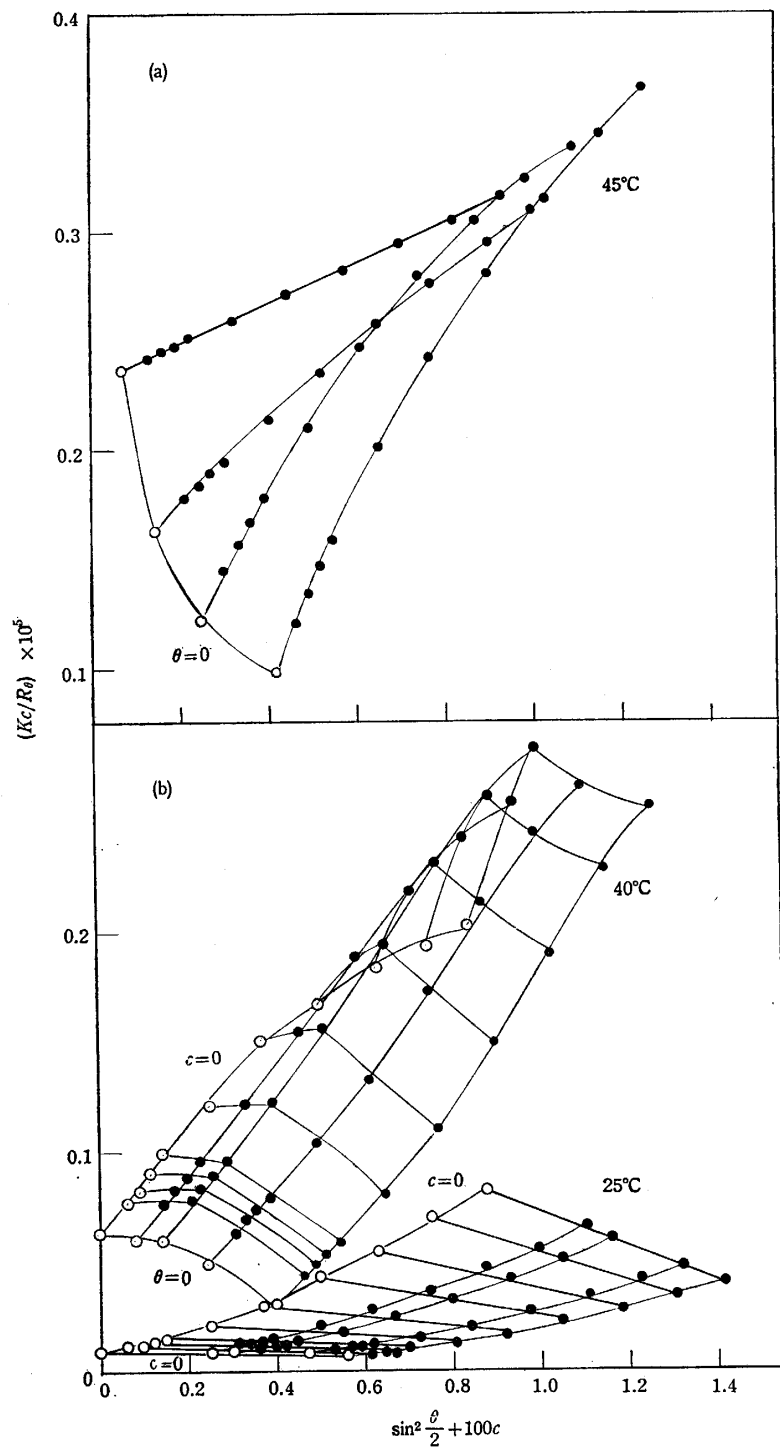


FIG. 1 b. Zimm plots for the St-ClSt block copolymer (AB-28) in cumene: (a) at 45°C; (b) at 40°C and 25°C.

溶媒のクメンは成分 homopolymer のポリスチレン (PSt) に対しては良溶媒であるが、ポリ-*p*-クロロスチレン (PClSt) に対しては 59.0°C で θ 溶媒となる¹¹⁾ 選択溶媒である。50°C より低温では分子量 38 万の PClSt homopolymer はクメンに不溶になる。共重合体試料 AB-28 は 55°C から 25°C にかけてクメンに可溶であるが、低温では必ずしも透明な溶液とはならず、高濃度の溶液 ($c=0.4$ g/dl) では 45°C 付近からやや不透明になった。しかし、濁りがでてでも溶液は安定な状態にあり、長時間放置しても沈殿は起らない。

Fig. 1 では、55°C の Zimm plot は全く正常な形であり、50°C でも低角度側で (Kc/R_θ) の値が小さく直線からはずれて上に凸な曲線となる傾向が高濃度の溶液ほど顕著に認められるが、大体において正常に近い形である。しかし、45°C 以下では著しい異常性がみられ、特に 45°C では、 $(Kc/R_\theta) \sim \sin^2(\theta/2)$ plot の傾きは濃度の増加に伴い急激に増し低角度側の (Kc/R_θ) 値が小さくなる、極端に歪んだ形になる。

各温度における散乱強度の $\theta \rightarrow 0$ への外挿値、 $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ 、と濃度 c との関係を Fig. 2 に plot した。45°C 以下では $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ の値は 55°C、50°C の値に比べ著しく小さく、温度低下に伴い減少し、また、45°C、40°C では $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ の値の濃度に伴う減少がみられる。 $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ の $c \rightarrow 0$ への外挿から分子量を求めると、55°C 及び 50°C では、各々、 34.7×10^4 、 34.0×10^4 が得られ、トルエンを用いて測定した分子量、 34.1×10^4 、とほぼ一致する。45°C では plot は曲線を示し外挿により分子量を求めることは困難である。40°C でも plot は曲線となるが、分子量は一応約 130 万程度と考えられる。25°C では約 1000

万と極端に大きな値が得られる。これらの結果はクメン溶液中で 45°C 付近より低温では共重合体分子間に部分的な会合が起きていることを示すものであり、会合は温度の低下、濃度の増加により進んでいるものと考えられる。

前報⁸⁾ で、極限粘度の分子量依存性について調べた結果、55°C、40°C の 2 温度で Stockmayer-Fixman 式による plot, $[\eta]/M^{1/2} \sim M^{1/2}$, は直線関係を示し、また、非摂動鎖長に妥当な値が得られたことから、40°C 付近までは分子全体としては、一応、準ランダムコイル型と考えられる conformation をとっていることが示唆された。

40°C において既に異常性がみられたという光散乱結果は、極限粘度の結果からはむしろ予期しない結果であり、前報⁸⁾ の結論に比べ幾分高い温度から共重合体分子鎖の conformation に著しい変化が起きたと考えざるを得ない。

次に参考のために、 $M_n=19.5 \times 10^4$ の AB-20 について 40°C で光散乱測定を行った。Fig. 3 に示したように大体において正常な形の

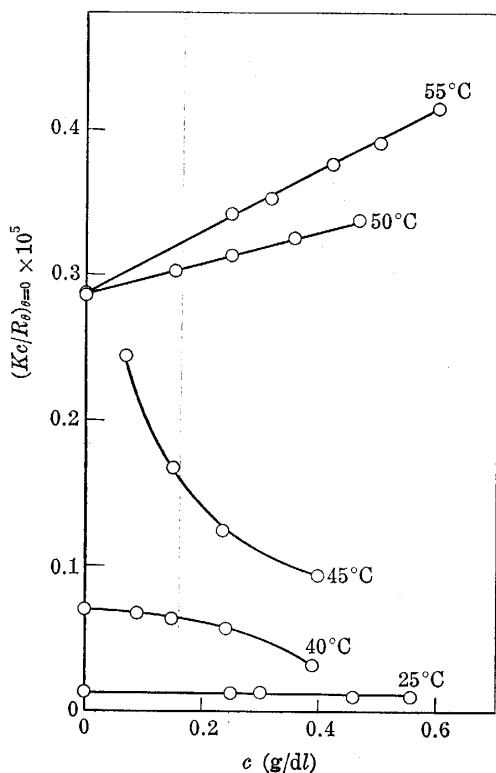


FIG. 2. Concentration dependence of $(Kc/R_\theta)_{\theta=0}$ for the St-ClSt block copolymer (AB-28) in cumene.

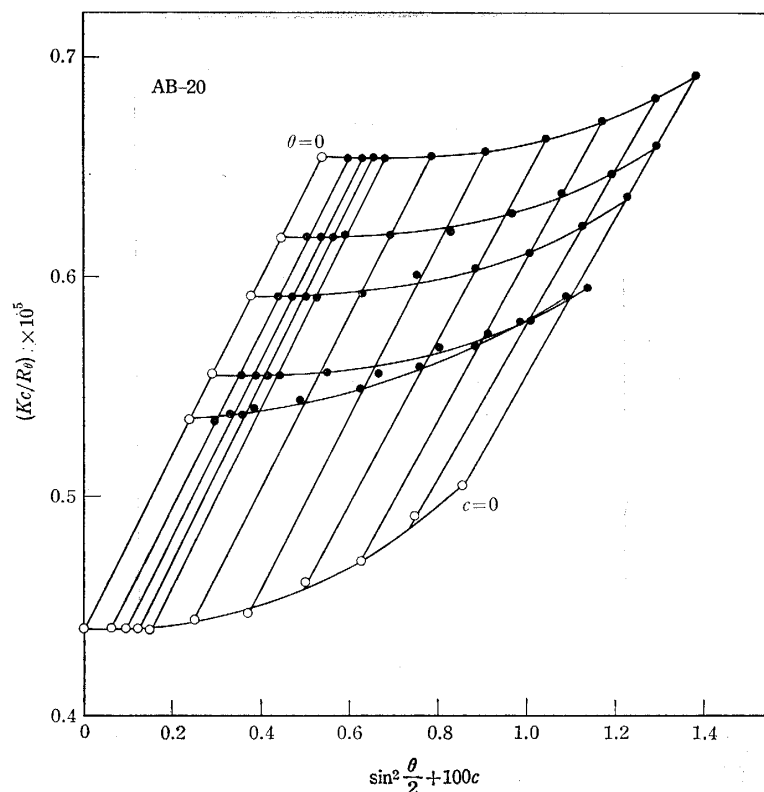


FIG. 3. Zimm plot for the St-ClSt block copolymer (AB-20) in cumene at 40°C.

Zimm plot が得られ、 (Kc/R_θ) の $c \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$ への外挿より分子量を求めると 22.7×10^4 となり、トルエンを用いて測定した値、 22.9×10^4 、とほぼ一致する。この結果は AB-20 については 40°C でも分子鎖 conformation に関し特に異常がないことを示すものであり、前報⁸⁾の極限粘度からの結論を支持している。

なお、多分子会合体を含む溶液の光散乱測定については、従来から、会合体の生成に時間がかかるため溶液の散乱強度は平衡に達するまで時間とともに変化すること、また、試料溶液の調製や測定の方法によって異なった結果が得られることが知られているが、本実験では前に述べたような一定の条件下で測定を行った限りでは結果の再現性は良好であった。

Fig. 4 に AB-28 について浸透圧の測定から求めた M_n と $A_{2\pi}$ の温度依存性を示した。60°C から 30°C の範囲で $\pi/c \sim c$ の plot は何れの温度でも直線に載り、 π/c の $c \rightarrow 0$ への外挿から M_n 及び $A_{2\pi}$ が得られた。Fig. 4 には比較のために PSt の結果も示したが、用いた試料は $M_n = 39.0 \times 10^4$ の Pressure Chemical 社製の標準試料である。

ブロック共重合体の数平均分子量、 M_n の測定値は 45°C 以上では大体一定であり、50°C では 27.4×10^4 でトルエン溶液について測定した値、 $M_n = 27.7 \times 10^4$ 、とほぼ等しい値であるが、低温になるに従いやや増加する傾向がみられ、30°C では M_n は 31.5×10^4 と約 10% 大きな値となる。しかし、光散乱測定で得た、約 130 万、40°C のような著しい増大は認められない。

浸透圧第二ビリアル係数、 $A_{2\pi}$ 、については PSt では 60°C から 30°C にかけて温度と共にわずかながら単調に減少する傾向にあるが、ブロック共重合体では温度低下に伴い著

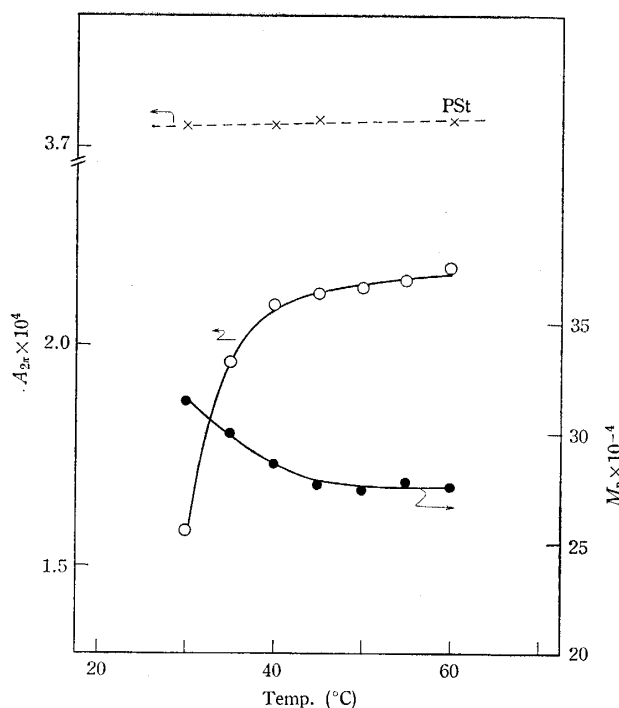


FIG. 4. Plots of $A_{2\pi}$ and M_n vs. temperature for the St-ClSt block copolymer (AB-28) in cumene. The dashed line represents the data of PSt.

しく減少し、特に 40°C から 30°C にかけては急激な減少を示している。

以上のような M_n 及び $A_{2\pi}$ の低温での変化は光散乱の測定結果と同様、溶液中の共重合体分子の conformation 変化と同時に多分子会合体が、少くとも部分的には、生成していることを示唆するものと思われる。

$A_{2\pi}$ に比べ、Fig. 2 の $(Kc/R_\theta)_{\theta=0} \sim c$ plot の slope から得られた光散乱の第二ビリアル係数、 A_2 、は 55°C 及び 50°C では一応妥当な値を示すが、45°C から 40°C にかけて plot は曲線となり、 A_2 の値としては負の値になる。45°C から 40°C にかけて溶液中で部分的に分子間会合が起き会合は濃度の増加と共に進むため、温度は一定でも濃度により溶液中に含まれる分子の大きさ、形状、数などが異なり、従って、この場合、 A_2 の値を 55°C 及び 50°C での A_2 の値に比べて議論することは意味がないものと考えられる。

また、浸透圧測定から得られた分子量と光散乱測定から求めた分子量との間には著しい差がみられている。この結果から、溶液中の一部の分子が非常に高分子量の多分子会合体を形成し、他の大部分の分子は未会合な状態にあることが推測される。光散乱測定では 45°C で既に結果に異常性が表われているということは、このような高分子量成分の存在は極く微量でも光散乱測定には、浸透圧の測定に比べ、鋭敏に影響してくるということであろう。次に、AB-28 の方が AB-20 に比べ高い温度で分子間会合を起こしているようであること、また、その際、何故非常に高分子量の多分子会合体が部分的に生成するのかを考えると、その原因は試料自身にあるのではないかとすることが問題になる。

Fig. 5 に AB-28 と AB-20 の GPC 溶出曲線を示した。実線で記したクロマトグラム (RI 法) では、縦軸は溶出する試料溶液の濃度、破線で示したクロマトグラム (UV 法) では試料中の ClSt 成分の濃度を表わす。また、RI 曲線と UV 曲線の高さの比か

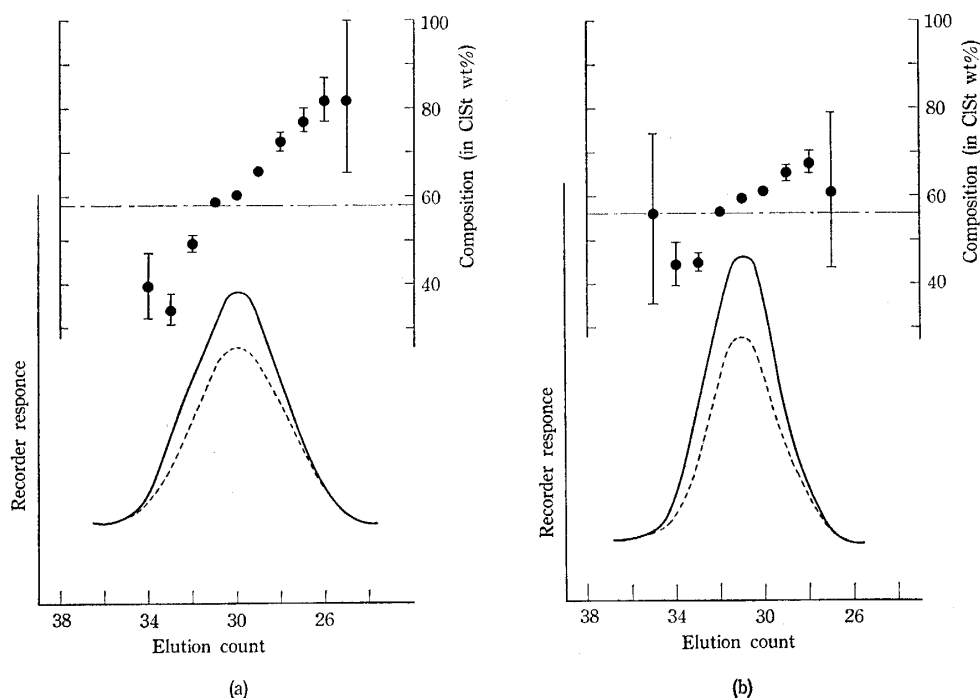


FIG. 5. GPC patterns and plots of point-by-point composition against elution count for (a) the St-ClSt block copolymer (AB-28) and (b) the St-ClSt block copolymer (AB-20).

—: Curve obtained by RI detector.
 ----: Curve obtained by UV detector.
 ———: The average composition of the copolymer sample obtained from elementary analysis.

ら計算した¹²⁾, 各溶出位置における試料の ClSt 成分の重量パーセント (ClSt wt%) も同時に plot した。そのさい, 各 ClSt wt% の値について, 測定誤差の範囲を棒印で示した。AB-28 と AB-20 のクロマトグラムを比較すると, AB-28 の方がやや broad な形であり, RI 曲線の低分子側に若干の St homopolymer の混入によると思われる非対称がみられる。GPC 測定にさいしてみられる, カラムや装置に起因するピークの広がりや, base line の変化などを考慮すると, クロマトグラムの裾の部分では ClSt wt% の値の誤差が大きくなることはさけられない。しかし, それらを考慮しても AB-28 試料の組成分布は AB-20 に比べやや広く, 特に高分子量成分の ClSt wt% が高くなる傾向がみられる。

以上の GPC の結果から, ClSt wt% の高い, 即ち長い ClSt ブロック鎖をもつ共重合体分子が AB-28 の方に多く含まれている可能性が考えられる。が, もし含まれているとしても, それらの全試料中に占める割合は極く低いもの (例えば分子量 130 万以上高々 1% 以下) と予想される。著者らは, 既に, ABA 型のブロック共重合体のクメン溶液中での conformation に関し, 分子量が大きく ClSt wt% が大きい試料程高い温度で分子間会合等による異常が認められるという結果を得た。本研究における AB-28 と AB-20 の光散乱結果の相違も, AB-28 試料中に精製後も残存した微量の不純物分, 即ち ClSt wt% の大きい成分の影響として解釈されるべきであろうと思われる。

なお, GPC パターンから若干混入していると思われる PSt homopolymer については,

クメンは PSt に対して良溶媒になることから、分子間会合体の形成には重大な影響はないと考えられる。ただ、それらは浸透圧測定の結果に多少の影響を与えているものと推定される。

リビング重合法によりブロック共重合体を合成するさいに、完全に理論通りに分子量分布及び組成分布の狭い試料を合成することは実験的には極めて困難であり、得られた生成物を分別精製した後 **characterization** を行って測定試料としている。しかし、特に、分子間会合の問題を議論するような場合には、試料の組成分布や残存していると推定される高分子量成分が、たとえ微量でも、重大な影響を与えることが明らかになった。これまでに行われた研究でも、このような点が見過ごされている場合も少なくないのではないかということを特に指摘しておきたいと考える。

References

- 1) "Block Copolymers", ed. D.C. Allport, W.H. Janes, Applied Science Publishers Ltd., London, 1973.
- 2) a) T. Kotaka, T. Tanaka, H. Inagaki, *Polymer J.*, **3**, 327 (1972).
b) T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, *ibid.*, **3**, 338 (1972).
c) T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki, *Macromolecules*, **7**, 313 (1974).
d) T. Kotaka, T. Tanaka, M. Hattori, H. Inagaki, *ibid.*, **11**, 138 (1978).
e) H. Utiyama, K. Takenaka, M. Mizumori, M. Fukuda, Y. Tsunashima, M. Kurata, *ibid.*, **7**, 515 (1974).
- 3) a) T.P. Lally, C. Price, *Polymer*, **15**, 325 (1974).
b) Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Makromol. Chem.*, **160**, 301 (1972).
c) Z. Tuzar, V. Petrus, P. Kratochvil, *ibid.*, **175**, 3181 (1974).
d) J. Plestil, J. Baldrian, *ibid.*, **174**, 183 (1973).
e) J. Plestil, J. Baldrian, *ibid.*, **176**, 1009 (1975).
- 4) a) J.R. Urwin, *Aust. J. Chem.*, **22**, 1649 (1969).
b) M. Girolamo, J.R. Urwin, *Europ. Polymer J.*, **7**, 693 (1971).
c) J.R. Urwin, M. Girolamo, *ibid.*, **7**, 785 (1971).
- 5) a) A. Dondos, *Makromol. Chem.*, **147**, 123 (1971).
b) A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *Polymer*, **13**, 97 (1972).
c) A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, *ibid.*, **16**, 698 (1975).
- 6) C. Price, J.D.G. McAdam, T.P. Lally, D. Woods, *Polymer*, **15**, 228 (1974).
- 7) a) M. Shima, E. Ogawa, K. Konishi, *Makromol. Chem.*, **177**, 241 (1976).
b) M. Shima, E. Ogawa, S. Ban, M. Sato, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1999 (1977).
c) M. Shima, E. Ogawa, M. Sato, *Polymer*, **20**, 311 (1979).
- 8) M. Shima, E. Ogawa, M. Sato, *Repts. Progr. Polym. Phys. Japan*, **21**, 73 (1978).
- 9) C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley and Sons. Inc., New York, 1961.
- 10) a) W.H. Stockmayer, L.D. Moore Jr., M. Fixman, B.N. Epstein, *J. Polym. Sci.*, **16**, 517 (1955).
b) W. Bushuk, H. Benoit, *Can. J. Chem.*, **36**, 1616 (1958).
- 11) Y. Izumi, Y. Miyake, *Polymer J.*, **4**, 2761 (1972).
- 12) J.R. Runyon, D.E. Barnes, J.F. Rudd, L.H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2359 (1969).

Solution Properties of (Styrene-*p*-Chlorostyrene) Di-Block Copolymers: Anomalous Behavior in Light-Scattering in a Selective Solvent

Etsuyo Ogawa, Mari Sato, Noriko Yamaguchi and Mikiko Shima

Synopsis

Conformational behaviors of a (styrene-*p*-chlorostyrene) di-block copolymer in cumene which is a good solvent for polystyrene but a θ solvent for poly-*p*-chlorostyrene, were studied over the temperature range of 55°C to 25°C by light scattering and osmotic pressure measurements. The block copolymer sample was prepared by anionic polymerization technique and its number average molecular weight and chlorostyrene content in weight fraction were 27.7×10^4 and 0.577, respectively. It was found that the Zimm plots obtained at 55°C and 50°C were normal but those obtained below 45°C showed some anomalies which were more pronounced by lowering temperature. On the other hand, marked decrease in value of the osmotic second virial coefficient was observed below 35°C and number average molecular weight measured at 30°C was about 10% higher than that obtained at 40°C. The results reveal that multi-molecular micelle formation due to intermolecular association takes place, at least partially, in these block copolymer solutions by lowering temperature. It was pointed out from study of gel permeation chromatograph of the block copolymer sample that dispersion of composition in the copolymer sample was rather small but a trace of high chlorostyrene content and high molecular weight species which was contained in the sample, has a critical effect on the formation of multi-molecular micelles in the block copolymer solutions.